

10-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09/720554

528 Rec'd PCT/PTO 27 DEC 2000

Abstract of Japanese Patent Kokai No. 97,586/91

Title of the invention: Information recording media

Abstract:

The title media comprise a recording layer contg. an indolenine type cyan dye I [R, R1 = (substituted) alkyl, alkoxy, alkylhydroxy, aralkyl, or alkenyl; X, X1 = (substituted) naphthalene ring; each H atom of the pentamethine group may be substituted for halo or alkyl or alkoxy group, and the group may have a cyclic side chain between the C atoms]. The dye is nonexplosive and capable of recording and reading informations by using laser beams and shows high soly. in org. solvents, and the media show good thermal stability and light fastness. Thus, a pregrooved polycarbonate disk substrate was coated successively with II, Au (by sputtering), and protective layer contg. 3070 (UV-curing resin) and cured to give an optical disk, which showed high reflectivity and carrier to noise ratio.

AJ

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-97586

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)4月23日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

8120-5D
6715-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

④ 発明の名称 情報記録媒体

② 特 願 平1-235079

② 出 願 平1(1989)9月11日

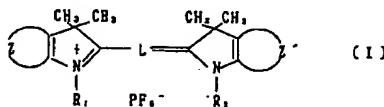
⑦ 発 明 者 小 林 孝 史 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
⑦ 発 明 者 矢 部 雅 夫 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
⑦ 発 明 者 稲 垣 由 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
⑦ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に、レーザー光により情報の記録又は再生が可能な色素を含む記録層が設けられた情報記録媒体において、該色素が下記一般式(1)で表わされるインドレニン系シアニン色素であることを特徴とする情報記録媒体。



(式中、Z、Z' はナフタレン環又は置換ナフタレン環を形成する原子群であり、同種であっても異種でもよく、R₁、R₂ は置換若しくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基であり、同種であっても異種でもよく、L は共役ペンタメチン(-CH=CH-CH=CH-CH=)であり、各水素原子はハロゲン原子、アルキル基、又はア

ルコキシ基で置換されていても良く、また複数の炭素間にわたる置換又は未置換の環状側鎖を有していても良い。)

2. 該記録層の上に更に金属からなる反射層と、該反射層の上に更に保護層が設けられていることを特徴とする請求項第1項記載の情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

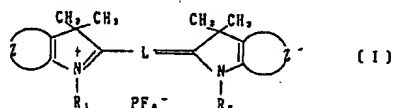
本発明は、有機色素薄膜を有し、高密度エネルギービームによって状態変化を生ぜしめることにより記録再生を行なうヒートモードの光学的情報記録媒体、特にコンパクト・ディスクプレイヤーで再生するに好適な情報記録媒体に関する。

(従来の技術)

従来、レーザービームを照射して情報の記録及び再生を行なう情報記録媒体が知られている。このような記録媒体の記録層としては低融点金属と誘電体を用いるものなどが提案されている。しかしこれらは保存性が悪い、分離能が低い、記録密度が低い、製造コストが高いなどの欠点があった。

近年、比較的長波長の光で物性変化し得る色素薄膜を記録層に用いることが提案され、また、実施されているが、一般に長波長に吸収帯を有する色素は熱および光に対する安定性が低いなどの問題点があり、必ずしも長期にわたって安定して満足すべき記録特性を有する記録層が開発されていないのが現状である。従来記録層用として開示されている色素のうち最も良好な記録特性と安定性とを併せ持った色素として例えば特開昭64-49682号において PF_6^- を対陰イオンとして用いる方法が開示されている。 PF_6^- を対陰イオンとして用いると熱安定性に優れかつ爆発の危険性のないことが示されている。特開昭64-49682号においては、上記記録層に使用される色素として広範囲のインドレニン系シアニン色素が示されているが、本発明における特定された色素は具体的に示されていない。更に特開昭64-49682号に具体的に示されている色素は、反射率が低くコンパクトディスクプレーヤーで再生するには適さないという欠点を有していた。

録又は再生が可能な色素を含む記録層が設けられた情報記録媒体において、該色素が下記一般式(I)で表わされるインドレニン系シアニン色素であることを特徴とする情報記録媒体にある。



(式中、Z、Z'はナフタレン環又は置換ナフタレン環を形成する原子群であり、同種であっても異種でもよく、R₁、R₂は置換若しくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基であり、同種であっても異種でもよく、Lは共役ペンタメチン(-CH=CH-CH=CH-CH=)であり、各水素原子はハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基で置換されていても良く、また複数の炭素間にわたる置換又は未置換の環状側鎖を有していても良い。)

本発明の情報記録媒体は、基板上に、特定の色

また特開昭64-40382号において、インドレニン系シアニン色素を記録層とする情報記録媒体が開示されているが熱若しくは光に対する安定性が低く、更に対陰イオンとして C_1O_4^- を用いた場合には爆発の危険性があるという問題点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

したがって、本発明の目的は、十分な記録特性を長期にわたって維持し得るような熱安定性、耐光性に優れた情報記録媒体の記録層を形成することができ、爆発の危険性がなく、有機溶剤に対する溶解性が良好で、とくにAuからなる反射層を該記録層上に設けたとき基板側からの780nmの波長の光に対する反射率が70%以上であるというコンパクト・ディスクプレーヤーで再生するのに十分な反射率を示すインドレニン系シアニン色素を記録層として含む情報記録媒体を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、基板上にレーザー光により情報の記

素を含む記録層が設けられた基本構成を有する。

上記基板はプラスチックから作られた基板であることが好ましく、このプラスチックとしては従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板の光学的特性、平面性、加工性、取扱い性、経時安定性および製造コストなどの点から、基板材料の例としては、セルキャストポリメチルメタクリレート、射出成形ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；ポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルを挙げることができる。好ましくは、ポリカーボネート、ポリオレフィンおよびセルキャストポリメチルメタクリレートを挙げることができる。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上、基板の耐溶剤性の改善および記録層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としてはたとえば、

ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・スルホン酸共重合体、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質：シランカップリング剤などの有機物質：および無機酸化物 (SiO_2 、 Al_2O_3 、等)、無機フッ化物 (MgF_2)などの無機物質を挙げる事ができる。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005～20μmの範囲に

好ましくは0.1~50 μ mの範囲である。基板材料がプラスチックの場合は、射出成形あるいは押出成形などにより直接基板にプレグループおよび／またはプレビットが設けられてもよい。

基板（またはプレグループ層等）上には、レーザ光により情報の記録（書き込み）または再生（読み取り）が可能な色素を含む記録層が設けられる。本発明においては、特に記録層の色素に特徴を有する。

即ち、本発明における記録層の色素は、前記一般式(Ⅰ)で表わされるインドレニン系シアニン色素である。Z、Z'はナフタレン環又は置換ナフタレン環を形成する原子群であり、置換ナフタレン環の置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アリル基、アルキルカルボキシル基、アルキルアルコキシ基、アラールキル基、アルキルカルボニル基、金属イオンと錯合したスルホネートアルキル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基を挙げることができる。合成の容易さ、熱安定性、

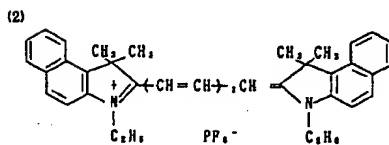
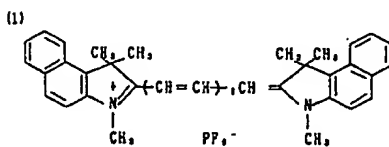
あり、好ましくは0.01~10 μ mの範囲である。

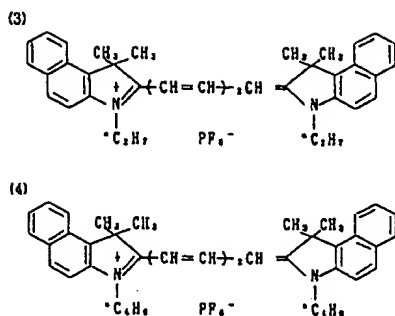
また、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸の形成の目的で、プレグループ層および／またはプレビット層が設けられてもよい。プレグループ層等の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

プレグルーブ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板の母型から剥離することによりプレグルーブ層の設けられた基板が得られる。プレグルーブ層の層厚は一般に0.05～100μmの範囲にあり、

耐光性の点で特に好ましいZ、Z'としてはナフトレン環、アルキル基で置換されたナフトレン環を挙げることができる。

R₁、R₂は置換若しくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基であるが、特に炭素数1〜8のアルキル基であるものが好ましい。具体的には次の化合物が例示できるが本発明はこれらのものに限定されるわけではない。





本発明の一般式(1)で表わされる化合物の合成は、シアニン色素合成の常法に従って容易に合成することができる。例えば、The Chemistry of Heterocyclic Compounds シリーズの Cyanine Dyes And Related Compounds, John Wiley & Sons, New York, London (1964年発行)又はそこに引用されている文献を参考にすることができる。

次に本発明の一般式(1)で表わされる化合物の合成例を挙げて、合成法を具体的に説明する。

室温で40分間攪拌した。次いで、1, 2, 3, 3-テトラメチル-4, 5-ベンゾインドリニウムメチル硫酸塩9g、トリエチルアミン9.5ml、および無水酢酸2.8mlを加え、15分間加熱還流した。反応混合物を冷却した後、水600mlに注入し、析出した固体を濾取し、水洗した。この固体に1lのメタノールを加え、不溶物を濾過して除いた濾液に13mlの60%ヘキサフルオロリン酸水溶液を加えて攪拌した。析出した結晶を濾取し、メタノールで洗浄後、乾燥した。収量7g、融点276-278℃。

記録層の形成は、上記色素、さらに所望により結合剤を溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

上記色素塗布液調製の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル、メチルエチルケトン、ヒクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフ

合成例1. 化合物(4)の合成

ヨウ化1-ブチル-2, 3, 3-トリメチル-4, 5-ベンゾインドリニウム7g、メタノール21ml、トリエチルアミン6.4ml、無水酢酸1.8mlおよび1, 5-ジフェニル-1, 5-ジアザ-1, 3-ペンタジエン硫酸塩2.3gを混合し30分間加熱還流した。

反応混合物を氷冷した後、200mlの水に注入し、析出した固体を濾取し、水洗した。この固体にメタノールを加えて全容を350mlとし、不溶物を濾過して除いた濾液に60%ヘキサフルオロリン酸水溶液2mlを加え析出した結晶を濾取し、メタノールで洗い乾燥した。収量2.2g、融点222-228℃。

合成例2. 化合物(1)の合成

1, 2, 3, 3-テトラメチル-4, 5-ベンゾインドリニウムメチル硫酸塩9g、メタノール50ml、トリエチルアミン9.5ml、無水酢酸2.8mlおよび1, 5-ジフェニル-1, 5-ジアザ-1, 3-ペンタジエン硫酸塩7gを混合し

ルムなどのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール、ジメチルホルムアミドなどのアミド、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノール等フッ素系溶剤などを挙げるることができる。なお、これらの非炭化水素系有機溶剤は、50容量%以内である限り、脂肪族炭化水素溶剤、脂環族炭化水素溶剤、芳香族炭化水素溶剤などの炭化水素系溶媒を含んでいてもよい。

塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

結合剤を使用する場合に結合剤としては、例えばゼラチン、ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、

ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリオレフィン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期重合物などの合成有機高分子物質を挙げることができる。

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。色素の良好な配向状態を形成するためには、スピンコート法を用いることが好ましい。さらにスピンコート時に、スピナーの回転数を500～5000r.p.m.の範囲にて、そして乾燥時間を1～60秒の範囲にて行なうことが上記色素の良好な配向を促進させる上で好ましい。

記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤に対する色素の比率は一般に0.01～9

9%（重量比）の範囲にあり、好ましくは1.0～95%（重量比）の範囲にある。

色素記録層の層厚は一般には200～3000Å、好ましくは、500～2000Åの範囲である。

本発明の情報記録媒体において上記記録層の上に金属からなる反射層を設けてもよい。反射層を設けることにより、反射率の向上の効果、情報の再生時におけるS/Nの向上および記録時における感度の向上の効果も得ることができる。

反射層の材料としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を挙げることができる。さらにステンレス鋼などの合金であってもよい。本発明では、温度400Kにおける熱伝導率が高い、少なくとも10w/m・k以上の金属からなる反射層が設けられるこ

とが好ましい。これにより、色素記録層にレーザー光を照射した際の熱を反射層に急速に伝導することができる。これらの中でもAu、Ag、Cu、Pt、Al、Cr、Niおよびステンレス鋼が特に好ましい。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組み合わせ、または合金として用いてもよい。

反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には100～3000Åの範囲、好ましくは、500～2000Åの範囲である。

そして該反射層の上には、記録層および情報記録媒体全体を物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けてもよい。また、この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める効果も有する。

保護層に用いられる材料の例としては、無機物質としては、SiO、SiO₂、Si₃N₄、

MgF₂、SnO₂等を挙げることができる。また、有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができ、好ましくはUV硬化性樹脂である。

本発明においては、上記物質を塗布により設けた場合に顕著な効果を得ることができる。

特に上記有機物質を塗布により設けた場合に有効である。

すなわち、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。UV硬化性樹脂としては、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートのオリゴマー類、（メタ）アクリル酸エステル等のモノマー類等さらに光重合開始剤

等の通常のUV硬化性樹脂を使用することができ、これらの塗布液中には、更に荷電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。本発明では、UV硬化性樹脂を用いることが好ましい。

保護層の厚厚は一般には0.1~100 μ mの範囲にある。

上記以外にも、保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を介して色素記録層の上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。

以下に、本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

(実施例1)

前記の色素(1)の2.0gを2,2,3,3-テトラフロロプロパノール100mlに溶解して記録層塗布液を調製した。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のポリ

カーボネート基板(外径:120mm、内径:15mm、厚さ:1.2mm、トラックピッチ:1.6 μ m、グルーブの深さ:800 \AA)上に上記塗布液をスピンコート法により回転数1000r.p.m.の速度で塗布し、30秒間乾燥して膜厚が1300 \AA の記録層を形成した。

上記のようにして形成した記録層上に、AuをDCスパッタリングして膜厚が1300 \AA の反射層を形成した。

上記反射層上に、保護層としてUV硬化性樹脂(スリーボンド社製、商品名:3070)をスピンコート法により回転数1500rpmの速度で塗布した後、高圧水銀等にて紫外線を照射して硬化させ膜厚3 μ mの保護層を形成した。

このようにして、基板、記録層、反射層及び保護層からなる情報記録媒体を製造した。

(情報記録媒体の評価)

反射率:得られた情報記録媒体について、分光光度計を使用して、基板側より波長780nmで測定した。反射率の好ましい値は

70%以上である。

C/N:得られた情報記録媒体について、波長780nmの半導体レーザー光を使用し、記録速度1.3m/秒、記録パワー6mWで、変調周波数720KHz(デューティ:33%)の単一信号を記録した。記録された信号を0.5mWの半導体レーザー光で再生しC/Nを求めた。C/Nの好ましい値は40dB以上である。

熱安定性の評価:得られた情報記録媒体について80℃、80%RHの条件で5日間保存しC/Nを測定した。C/Nの好ましい値は40dB以上である。

耐光性の評価:得られた情報記録媒体についてキセノンランプを24時間照射しC/Nを測定した。C/Nの好ましい値は40dB以上である。

発熱性の評価:DSC(differential scanning calorimetry)により融点付近における発

熱量を測定した。発熱量は50cal/g以下であることが好ましい。

結果を第1表に示す。

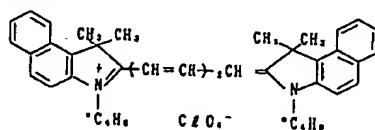
(実施例2)

色素として前記(4)を用いた他は実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

(比較例1)

色素として特開昭64-40382号記載の下記化合物Aを用いた他は実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

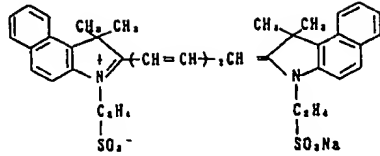
比較化合物A



(比較例2)

色素として特開昭64-40382号記載の下記化合物Bを用いた他は実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

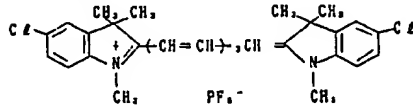
比較化合物 B



(比較例 3)

色素として特開昭 64-49682 号記載の下記化合物 C を用いた他は実施例 1 と同様に評価した。結果を第 1 表に示す。

比較化合物 C



第 1 表

	反射率 (%)	C/N (dB)	強制劣化試験後の C/N (dB)		DSC 1/2 発熱量 (cal/g)
			80℃、80XRH	1ヶ月照射	
実施例 1	79	52	48	43	18.0
実施例 2	78	52	47	43	19.0
比較例 1	78	51	47	38	251.0
比較例 2	70	49	31	40	19.0
比較例 3	18	54	48	42	17.0

(発明の効果)

本発明の情報記録媒体に使用される色素は、十分な記録特性を長期にわたって維持し得るような熱安定性、耐光性に優れた情報記録媒体の記録層を形成することができ、爆発の危険性がなく、有機溶剤に対する溶解性が良好で、しかもコンパクトディスクプレイヤーで再生するのに十分な反射率を示すという顕著に優れた効果を奏し、情報記録媒体として用うるに非常に有用である。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社